

Соколова Елена Владимировна

**ОКСИДНЫЕ И ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ИОНОМЕТРИИ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург

2004

Работа выполнена в Уральском государственном университете
им. А.М. Горького на кафедре аналитической химии

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор В.М. Жуковский;

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Черепанов В.А.;
кандидат химических наук
Веселова Н.А.

Ведущая организация: Институт Химии Твердого Тела

Защита состоится в ____ ч. на заседании диссертационного
совета К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических
и кандидата физико-математических наук в Уральском государственном
университете им. А.М. Горького по адресу:

620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского
государственного университета

Автореферат разослан «____» _____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н., доцент

Подкорытов А.Л.

Актуальность темы: Проблемы экологической безопасности многогранны и требуют постоянного неослабного внимания. ИонOMETрия, т.е. использование ионоселективных электродов (ИСЭ), позволяет с достаточной чувствительностью и быстродействием контролировать, в частности, содержание тяжелых металлов в объектах окружающей среды и технологических растворах промышленных предприятий. Сбросные (сточные) воды предприятий могут превышать ПДК тяжелых металлов и пригодны для анализа методами ионOMETрии. С этой проблемой сталкиваются многие предприятия России и, прежде всего, предприятия цветной металлургии.

Одним из путей развития ионOMETрии является поиск новых классов материалов, пригодных для создания ИСЭ. Химические соединения и материалы на их основе, используемые в качестве электродноактивных мембран ИСЭ, должны обладать однофазностью, химической устойчивостью к анализируемым средам, смешанной ионно-электронной проводимостью. Дефектная структура, ответственная за ионную составляющую, обеспечивает активный обмен ионами между мембраной ИСЭ и водным раствором, в котором присутствует одноименный ион, а электронная проводимость способствует быстрому установлению равновесия на границе раздела двух фаз.

Оксидные и халькогенидные материалы, содержащие ионы тяжелых металлов (двойные и тройные ниобаты, гексагональные ферриты и интеркалатные соединения на основе диселенида титана), в последнее время привлекают внимание исследователей [1-6] как перспективные для ионOMETрии.

Однако кристаллохимия, электронная структура, параметры электро- и массопереноса этих фаз охарактеризованы не полностью, а электрохимическая аттестация и апробация мембран на их основе недостаточна.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ - УРАЛ № 02-03-96457 «Создание новых свинецселективных электродов на основе сложнооксидных материалов» и проекта Американского фонда поддержки и развития гражданских исследований для независимых государств бывшего Советского Союза (CRDF), грант № REC-005, грант ЕК-005-X1 2000 – 2004 гг. по направлению «Перспективные материалы».

Цель диссертационной работы: Оптимизация условий твердофазного синтеза и исследование физико-химических свойств двойных и тройных ниобатов, содержащих добавки тяжелых металлов, никельсодержащих интеркалатных материалов на основе диселенида титана и твердых растворов гексаферритов свинца-стронция. Физико-химическая аттестация новых материалов как ионоактивных мембран электрохимических сенсоров, пригодных для анализа экологических объектов.

Для достижения цели поставлены конкретные задачи:

- изучение процессов фазообразования и кинетических закономерностей твердофазного синтеза сложных ниобатов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ), разработка оптимальных условий получения однофазных материалов;
- рентгенографическая и химическая аттестация ниобатов, ферритов и интеркалатных соединений;
- установление электротранспортных свойств двойных и тройных ниобатов и твердых растворов гексаферритов свинца-стронция (ГФСС);
- синтез и изучение структурных особенностей диселенида титана, интеркалированного никелем;

- конструирование новых пленочных (инертная матрица – полистирол) свинец- и никельселективных электродов на основе NiNb_2O_6 , $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ ($x = 0.25, 0.5$), Ni_xTiSe_2 ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.5, 0.65$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ ($x = 0.02, 0.05, 0.075, 0.1$);
- конструирование полностью твердотельных электродов и электродов с жидкостным заполнением на основе твердых растворов гексаферритов;
- электрохимическая аттестация созданных ИСЭ;
- поиск условий использования новых ИСЭ для титриметрического определения содержания ионов никеля(II) и свинца(II) в растворах с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Научная новизна.

- Выявлены фазовые равновесия и кинетические закономерности твердофазного синтеза тройных ниобатов $\text{Sr}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ ($\text{Me} - \text{Ba, Zn, Cu, Ni}$) со структурой ТВБ. Установлено, что на начальных этапах процесс взаимодействия в реакционных смесях $\text{SrCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MeO}$ (BaCO_3) удовлетворительно описывается моделью непосредственного химического взаимодействия, а затем реализуется смешанный диффузионно-кинетический режим.
- Изучены устойчивость и электротранспортные свойства (температурные зависимости и энергии активации проводимости) тройных ниобатов состава $\text{Sr}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$, что позволило обосновать наличие электродноактивных свойств у данных материалов.
- Впервые синтезированы никельсодержащие интеркалатные материалы на основе диселенида титана Ni_xTiSe_2 со структурой типа CdI_2 . Установлено, что при интеркаливании никелем основной мотив гексагональной кристаллической решетки сохраняется. С увеличением количества вводимого интеркалянта уменьшается параметр c и увеличивается параметр a элементарной ячейки.
- Впервые методом импедансной спектроскопии исследованы процессы электропереноса в гексагональных ферритах свинца-стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$. Установлен ионно-электронный характер проводимости твердых растворов и немонокотное изменение общей электропроводности с изменением содержания свинца.
- Сконструированы новые свинец- и никельселективные электроды с мембранами на основе ниобатов: NiNb_2O_6 , $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$; интеркалатных соединений Ni_xTiSe_2 и гексаферритов свинца-стронция составов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$, описаны их электродноактивные свойства и обоснована принципиальная возможность использования новых ИСЭ в потенциометрическом анализе.

Практическая значимость.

В работе предложены новые неорганические материалы для ионочувствительных мембран ИСЭ. Результаты аттестации сконструированных никель- и свинец-СЭ и их апробации для модельных растворов показали удовлетворительные воспроизводимые электрохимические характеристики. Разработаны методики титриметрического определения ионов свинца(II) и никеля(II) в водных растворах с использованием сконструированных ИСЭ. Ионоселективные электроды на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ рекомендованы для внедрения в аналитическую практику.

Никельселективный пленочный электрод на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ внедрен в учебный процесс Уральского государственного университета им. А.М. Горького

(выполнение практикума по «Прикладной химии твердого тела») и Уральского государственного колледжа им. И.И. Ползунова (при выполнении курсового проектирования и практикума «Электрохимические методы анализа»).

Автор выносит на защиту:

1. Кристаллохимические особенности и закономерности электротранспортных свойств твердых растворов гексаферритов свинца-стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ со структурой магнетоплюмбита.
2. Особенности твердофазных взаимодействий в системах $\text{SrCO}_3 - \text{MeO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (Me – Ba, Zn, Cu, Ni), оптимальные условия синтеза ниобатов, результаты определения областей гомогенности и ионно-электронный характер проводимости тройных ниобатов со структурой ТВБ.
3. Результаты синтеза и структурные характеристики интеркалатных соединений Ni_xTiSe_2 как функция концентрации вводимого интеркалянта.
4. Новые экспериментальные результаты по электродноактивным свойствам мембран на основе: NiNb_2O_6 , $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$; Ni_xTiSe_2 , $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$.
5. Методики титриметрического определения ионов свинца и никеля в водных растворах с потенциометрической индикацией конечной точки титрования с использованием сконструированных новых ИСЭ.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 3 статьи в центральных российских изданиях, 3 статьи в сборниках и 22 тезиса докладов всероссийских и международных конференций и совещаний.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: Всероссийской научной конференции «Оксиды. Физико-химические свойства» (Екатеринбург, 2000); Всероссийской конференции «Сенсор-2000» (С-Петербург, 2000); V Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка 2000); Всероссийской конференции «Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твердых электролитах» (Екатеринбург 2000); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2000» (Екатеринбург 2000); Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырье, синтез, свойства» (Сыктывкар, 2001); VI Международном Симпозиуме по системам с быстрым ионным транспортом (Краков, 2001); X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2001); II и III Всероссийском семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2001, 2003); Всероссийской Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 2001); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002); Всероссийских научных чтениях (Улан-Удэ, 2002); VIII Всероссийском совещании «Высокотемпературная химия оксидов и силикатов» (С-Петербург, 2002); V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2003» (С-Петербург, 2003).

Электрод на основе ниобата никеля $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ продемонстрирован на семинаре “Применение и метрологическое обеспечение средств физико-химических измерений”, проведенном кафедрой аналитической химии совместно с фирмой “Сомет” в июне 2002 г.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы, включающего 112 библиографических ссылок, 1 приложения. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 31 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, ее практическая и научная значимость, сформулированы основные цели работы.

В **первой главе** систематизированы и проанализированы литературные данные по фазовым равновесиям, условиям и закономерностям синтеза, кристаллической структуре, физико-химическим свойствам и применению в ионометрии двойных ниобатов никеля, сложных ниобатов стронция, содержащих добавки оксидов d-металлов, гексаферритов свинца и стронция. Обобщены данные о возможности интеркаляции металлов в диселенид титана и влиянии интеркалянта на структурные, электрические и электродноактивные характеристики материалов.

Отмечено, что среди ниобатов стронция наименее изучены фазы со структурой ТВБ. Практически отсутствуют сведения о тройных фазах, содержащих катионы d-металлов. Достаточно подробно описана высокотемпературная физико-химия индивидуальных гексаферритов свинца и стронция. Данные же о твердых растворах гексаферритов свинца-стронция составов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ весьма скудны. Интеркалатные материалы на основе TiSe_2 и их физико-химические свойства описаны достаточно подробно, но сведений об интеркаляции никелем не обнаружено.

Задачи исследования, поставленные в диссертационной работе, конкретизированы в этой же главе.

Во **второй главе** рассматриваются объекты, аппаратура и экспериментальные методы исследования.

Характеристики исходных веществ, методики синтеза образцов. В качестве исходных для синтеза соединений были использованы следующие вещества: порошки металлов Ni и Ti с содержанием основного компонента 99.9%, порошкообразный селен (ос.ч); прокаленные оксиды и карбонаты: NiO (ос.ч.), PbO (ч.д.а.), ZnO (х.ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Nb_2O_5 (ос.ч.), SrCO_3 (ос.ч.) и BaCO_3 (ос.ч.).

Синтез интеркалатных соединений Ni_xTiSe_2 проводили методом двухступенчатого ампульного синтеза из простых веществ. Сначала получали TiSe_2 спеканием веществ в откаченных кварцевых ампулах при температуре 950°C в течение 240 часов. Затем содержимое ампул извлекали, перетирали, смешивали в соответствующих пропорциях с металлическим никелем, прессовали для достижения хорошего контакта между фазами и спекали при температуре 900°C в течение 120 часов.

Твердофазный синтез двойных (NiNb_2O_6 , $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) и тройных ниобатов ($\text{Sr}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$, Me – Ba, Zn, Ni, Cu) осуществляли при ступенчатом повышении температуры от 700 до 1150°C и многократных перетираниях для лучшей гомогенизации реакционных смесей. Отжиг образцов проводили в алундовых тиглях в силитовых печах на воздухе. Общее время синтеза не менее 50 часов.

Индивидуальные гексаферриты свинца и стронция получены двухстадийным твердофазным синтезом с использованием в качестве исходных карбоната стронция, оксида железа (III) и оксида свинца. Синтез твердых растворов

гексаферритов свинца-стронция проводили по керамической технологии путем прессования шихты из гексаферритов свинца и стронция при давлении 3205 кг/см² и последующей прокалкой в течение 42 часов при температуре 1080°C.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометрах ДРФ-2.0 в Co K_α - излучении (УрГУ), STOE STADI-P в Cu K_α - излучении (Институт Химии Твердого Тела УрО РАН) и ДРОН-2 в Cu K_α - излучении (Институт Металлургии УрО РАН) в интервале брегговских углов 20 – 60°. Идентификацию фаз осуществляли по данным картотеки ICPDS-ICDD.

Съемку КР-спектров выполняли на спектрометре фирмы Renishaw марки 1000 (Англия) (Ar^+ - лазер, $\lambda = 514.5$ нм) в лаборатории физико-химических методов исследования ИХТТ УрО РАН.

Термический анализ реакционных смесей (ТГ, ДТА) выполняли на дериватографе Q-1500D в режиме нагревания до 1050°C со скоростью 10 град/мин.

Термогравиметрический анализ при $T = \text{const}$ проводили на установке, состоящей из аналитических весов ВЛА-200М, силитовой печи и систем питания, регулирования и контроля температуры. Масса навески составляла примерно 0.5 г. Убыль массы фиксировали по изменению показаний аналитических весов. Точность определения массы составляла $5 \cdot 10^{-4}$ г.

Химический анализ использовали для контроля химической устойчивости синтезированных материалов к азотнокислым растворам. Образцы растворяли в 0.1 н растворе азотной кислоты. Затем в свежеприготовленных растворах, растворах недельной и более длительной выдержки проводили полуколичественное определение катионов металлов.

Измерение температурных зависимостей электропроводности проводили двухконтактным методом с помощью RLC измерителя ($f = 1$ кГц) в режиме охлаждения. Для измерения использовали стандартную ячейку с платиновыми токоотводами. Температуру контролировали с помощью термопары ПП-1 в комплекте с вольтметром Ф-295-4.

Импедансные измерения выполняли на приборе Zahner IM6 (ИВТЭ УрО РАН). Температура в печи контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, расположенной на внешней стороне нагревательной спирали. Печь и термопара были подключены к программируемому терморегулятору Варта ТП403. Диапазон частот переменного тока составил 0.1 Гц – 800 кГц. Измерения проводились в диапазоне температур 500 - 900°C с шагом 33°C. Все измерения проводили в атмосфере воздуха.

Для исследования электродноактивных свойств синтезированных материалов были изготовлены мембранные электроды трех типов: пленочные с твердым контактом, пленочные с жидкостным заполнением и полностью твердотельные. В качестве инертной матрицы пленочных ИСЭ использовали полистирол (ПС) блочный с молекулярной массой 200000. Измерение ЭДС ячеек проводили на иономере И-130.2М в режиме милливольтметра. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Индикаторными электродами служили электроды с мембранами на основе изучаемых соединений. Калибровку электродов проводили в интервале концентраций растворов нитрата свинца и никеля $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л в области рН, где значения ЭДС не зависят от кислотности среды. Все измерения выполнены при температуре (293 ± 3) К.

Потенциометрическое титрование водных растворов, содержащих нитраты никеля или свинца, проводили с использованием иономера И-130.2М, оснащенного

хлорсеребряным электродом ЭВЛ–1МЗ и сконструированным никель- или свинец-СЭ на основе изучаемых соединений. В качестве титрантов для определения ионов Ni^{2+} использовали раствор ЭДТА, для определения ионов Pb^{2+} - растворы Na_2SO_4 , K_2CrO_4 , Na_2MoO_4 , диэтилдитиокарбамата натрия (ДДТК).

Третья глава посвящена изучению структурных характеристик и электротранспортных свойств твердых растворов гексаферритов свинца-стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ со структурой магнетоплюмбита.

Для первичной аттестации полученных твердофазным синтезом материалов исследовали структурные характеристики. Для всех твердых растворов по результатам РФА рассчитаны параметры и объем элементарной ячейки (табл. 1). При замещении ионов стронция на ионы свинца параметры **a** и **c** меняются незначительно, что, вероятно, связано с близостью величин эффективных ионных радиусов стронция и свинца: 1.44Å (к.ч.= 12) и 1.49Å (к.ч.= 12), соответственно.

Таблица 1

Структурные характеристики твердых растворов гексаферритов

Состав	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [6]	5.88	5.88	23.07	690.77
$\text{Sr}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.9690±0.0008	5.9690±0.0008	23.1312±0.0038	687.8±0.3
$\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8868±0.0007	5.8868±0.0007	22.9390±0.0040	688.4±0.3
$\text{Sr}_{0.925}\text{Pb}_{0.075}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8638±0.0007	5.8638±0.0007	23.0901±0.0035	687.6±0.3
$\text{Sr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8707±0.0008	5.8707±0.0008	23.1524±0.0041	691.0±0.3
$\text{Sr}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$	5.8670±0.0008	5.8670±0.0008	22.9502±0.0043	684.2±0.3
$\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$	5.9136±0.0008	5.9136±0.0008	23.0781±0.0040	698.9±0.3
$\text{Sr}_{0.925}\text{Pb}_{0.075}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$	5.8615±0.0007	5.8615±0.0007	23.2590±0.0039	692.1±0.3
$\text{Sr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$	5.8799±0.0008	5.8799±0.0008	23.1580±0.0039	693.4±0.3

Помимо РФА, замещение ионов стронция на ионы свинца в матричной фазе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ контролировали независимым методом КР-спектроскопии. Полос рассеяния, характерных для исходных оксидов, в КР-спектрах не обнаружено. С увеличением содержания свинца наблюдаются небольшие смещения максимумов рассеяния в длинноволновую область. Оба метода (РФА и КР-спектроскопии) дают согласованные результаты. Все образцы твердых растворов гексаферритов свинца-стронция с содержанием свинца менее 10 мол.% являются однофазными.

Электротранспортные свойства исследуемых гексаферритов были изучены методом импедансной спектроскопии в интервале температур от 500 до 900°C. Обработка полученных годографов с помощью программы EquivCRT Бернарда Бокампа позволила определить сопротивление объема материала и рассчитать удельную проводимость образцов. На рис. 1 в координатах $\lg(T \cdot \sigma) - 10^3/T$ приведены температурные зависимости электропроводности для гексаферритов свинца-стронция. Прямолинейные участки политерма были обработаны по алгоритму МНК, и из полученных данных рассчитаны энергии активации процессов проводимости. Величины энергии активации проводимости изменяются в интервале 0.5 - 1.0 эВ и согласуются с литературными данными для гексаферрита стронция и родственных гексаферритов стронция-бария [7].

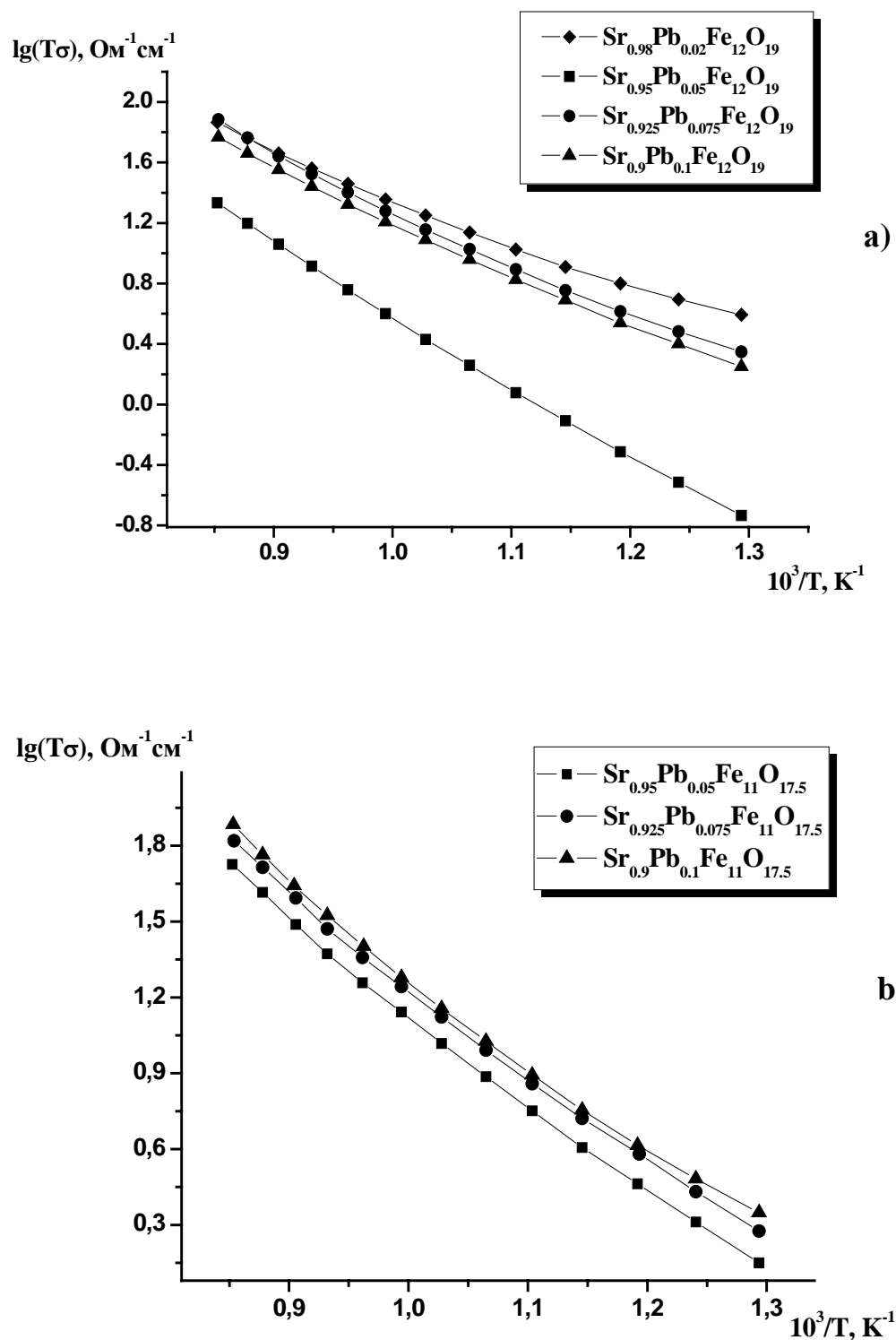


Рис. 1. Политермы проводимости для твердых растворов гексаферритов свинца-стронция: а) $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, б) $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$.

Следует отметить, что поскольку параметры электропереноса твердых растворов близки к таковым для индивидуального гексаферрита стронция, то и характер их проводимости качественно не меняется, т.е. твердые растворы гексаферритов свинца-стронция имеют смешанную ионно-электронную проводимость.

В четвертой главе обсуждаются процессы фазообразования и особенности твердофазных взаимодействий в тройных смесях SrCO_3 - MeO - Nb_2O_5 (Me – Ba , Zn , Ni , Cu), а также физико-химические свойства ниобатов.

Методом комплексного термического анализа исследованы условия взаимодействия в тройных реакционных смесях $1.75\text{SrCO}_3 + 0.25\text{MeO} + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$, установлены температуры начала взаимодействия (ТНВ) и интервал интенсивного взаимодействия (ИИВ). Их сопоставление с ТНВ и ИИВ для бинарной смеси $2\text{SrCO}_3 + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ показывает повышение температуры начала твердофазных процессов при введении оксидов d-металлов в реакционную смесь. Для смесей, содержащих NiO и CuO , убыль массы начинает фиксироваться при температуре на $50 - 70^\circ\text{C}$ превышающей ТНВ в бинарной смеси ($T = 550^\circ\text{C}$). Вероятно, это связано с образованием в качестве первичных продуктов соединений MeNb_2O_6 (Me – Zn , Ni , Cu), синтез которых не сопровождается убылью массы.

Для барийсодержащей реакционной смеси $1.75\text{SrCO}_3 + 0.25\text{BaCO}_3 + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ величина ТНВ заметно выше ($T = 620^\circ\text{C}$), и ИИВ сдвигается в область повышенных температур, что можно объяснить большей термической устойчивостью BaCO_3 по сравнению с карбонатом стронция.

С учетом данных термического анализа и заметной летучести оксидов d-металлов при температурах выше 800°C первичную термообработку реакционных смесей при синтезе твердых растворов целесообразно проводить в интервале температур $700 - 750^\circ\text{C}$ в течение 6-7 часов.

Изучены кинетические закономерности взаимодействия в тройных системах $\text{SrCO}_3 - \text{BaCO}_3 (\text{MeO}) - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (Me – Zn , Ni , Cu) методом изотермической термогравиметрии. Температуры исследования зависимостей степени превращения (α) от времени (τ) в порошковых смесях варьировали в интервале $750 - 850^\circ\text{C}$, в котором не происходит термолит индивидуального SrCO_3 . Обработку первичных кинетических данных осуществляли методом приведенных координат.

На рис. 2 в качестве примера приведены экспериментальные данные для медьсодержащей смеси в сравнении с теоретическими кривыми, рассчитанными по уравнениям формальной кинетики.

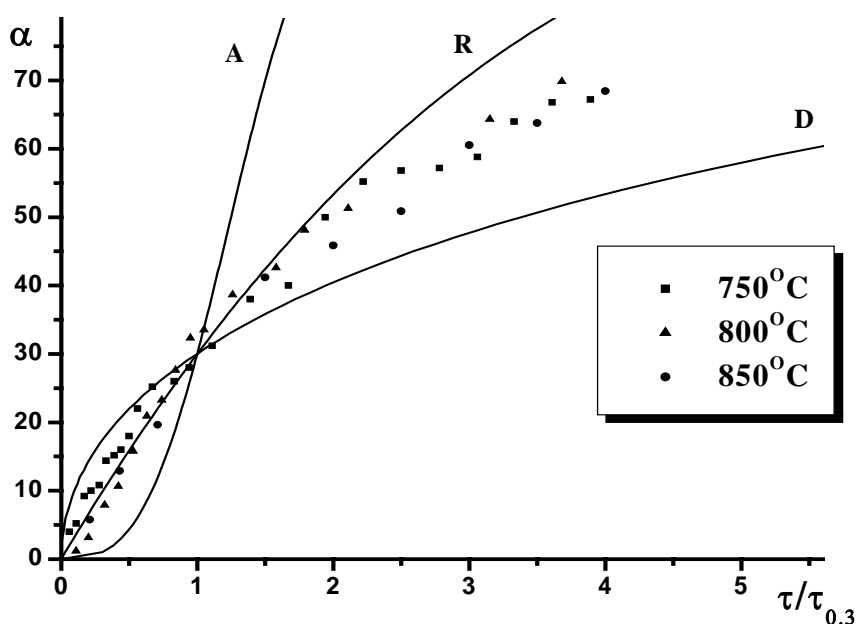
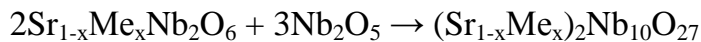


Рис. 2. Кинетика взаимодействия в смеси $1.75\text{SrCO}_3 + 0.25\text{CuO} + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Для всех реакционных смесей характерно наличие недиффузионной области взаимодействия на начальных этапах реакции (А, R). Диффузионная область (D) начинает доминировать при $\alpha > 30-40\%$, что связано с ростом слоя продукта и увеличением его блокирующего действия. При $\alpha \leq 30\%$ процесс взаимодействия удовлетворительно описывается уравнением непосредственного химического взаимодействия. Далее реализуется смешанный диффузионно-кинетический режим.

Введение в реакционную смесь BaCO_3 и CuO , в отличие от оксидов цинка и никеля, приводит к заметному увеличению степени превращения. При этом значения эффективной энергии активации (E_a) процессов в тройных смесях изменяются незначительно и находятся в пределах 25 - 30 кДж/моль, что существенно ниже E_a для смеси, отвечающей составу $\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ (54 ± 10 кДж/моль).

Твердофазный синтез тройных ниобатов со структурой ТВБ осуществляли по стандартной керамической технологии с учетом результатов термического анализа и изотермической термогравиметрии. При этом, с целью изучения механизма формирования твердых растворов со структурой ТВБ, проводили постадийный РФА. Установлено, что первичным продуктом взаимодействия в тройных смесях является ниобат состава $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. При повышении температуры взаимодействие исходных оксидов и фазы $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ приводит к образованию метаниобатов, и только при температуре более 1000°C формируется тройной ниобат со структурой ТВБ. Сложный многостадийный характер формирования ТВБ требует длительного отжига (не менее 20 часов) на заключительной стадии синтеза, в процессе которого идет образование тройного оксида в соответствии с уравнением реакции:



РФА конечных продуктов позволил установить границы областей существования твердых растворов $\text{Sr}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ (табл. 2).

Рентгенографическая аттестация синтезированных образцов показала однофазность твердых растворов следующих составов: $\text{Sr}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ (Me-Ba, Zn, Ni, Cu; $x=0.25$), $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ и $\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$.

Кроме того, в работе синтезированы индивидуальные ниобаты никеля NiNb_2O_6 и $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и методом РФА подтверждена их однофазность.

Таблица 2

Фазовые равновесия в системах $\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ – “ $\text{Me}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ ”

Система	Изученные составы, мол. %	Твердый раствор	Область гомогенности
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ -« $\text{Ba}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ »	0-25	$\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	$0 \leq x \leq 0.25$
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ -« $\text{Zn}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ »	0-25	$\text{Sr}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	$0 \leq x < 0.125$
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ -« $\text{Ni}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ »	0-25	$\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	$0 \leq x \leq 0.25$
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ -« $\text{Cu}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ »	0-25	$\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	$0 \leq x < 0.125$

Изучены электротранспортные характеристики ниобатов со структурой ТВБ. На рис. 3 приведены политермы проводимости образцов состава $\text{Sr}_{1.75}\text{Me}_{0.25}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$. Вид зависимостей свидетельствует об обычном для ниобатов полупроводниковом характере проводимости. Введение оксидов s- и d-металлов приводит к возрастанию электропроводности образцов, что связано с увеличением как ионной, так и электронной составляющей проводимости. В [8] установлен электронный

характер проводимости ниобата стронция $\text{Sr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$. Можно предположить доминирование электронной проводимости и для твердых растворов на его основе.

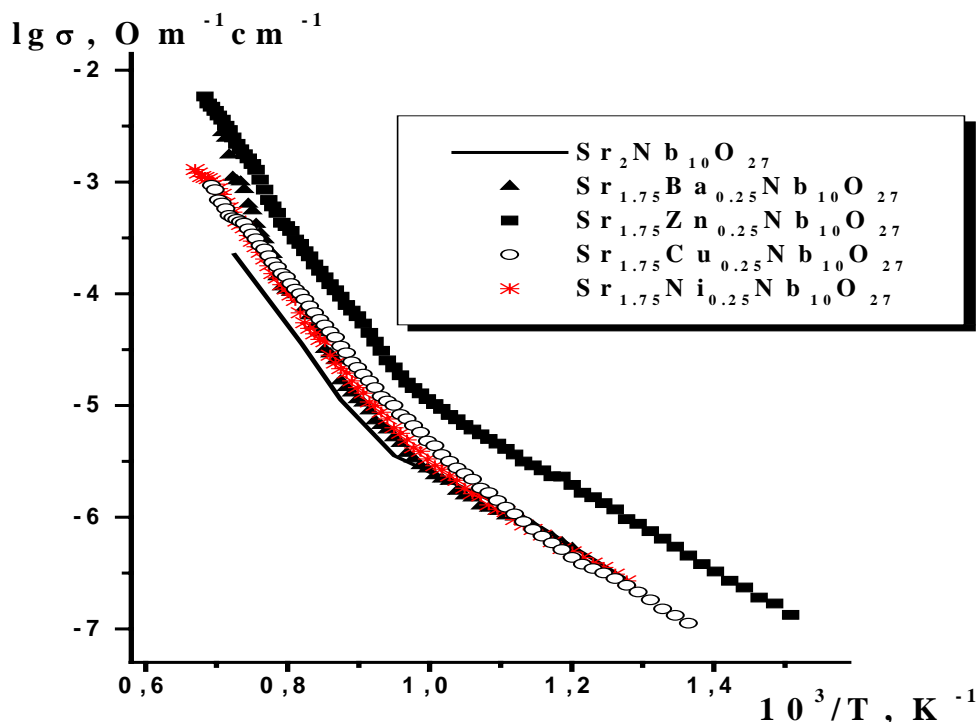


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для ниобатов состава $\text{Sr}_{1.75}\text{Me}_{0.25}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$.

Для всех твердых растворов на основе ниобатов рассчитаны энергии активации проводимости, значения которых при $T < T_{\text{перегиба}}$ (770°C) находятся в интервале 0.5 – 0.7 эВ.

По результатам исследования условий и механизма твердофазного синтеза ниобатов со структурой ТВБ и оценки параметров электропереноса, для исследования электродной активности рекомендованы тройные ниобаты со структурой ТВБ.

Пятая глава посвящена исследованию структурных особенностей никельсодержащих интеркалатных материалов на основе диселенида титана Ni_xTiSe_2 со слоистой структурой типа CdI_2 .

По технологии двухступенчатого ампульного синтеза получены никельсодержащие интеркалатные материалы Ni_xTiSe_2 ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.5, 0.65$). Методом РФА установлена их однофазность. Все полученные фазы имеют гексагональную сингонию. Влияние вводимого интеркалянта (Ni) на параметры и объем элементарной ячейки иллюстрирует табл. 3.

При интеркаливании никелем и образовании твердых растворов внедрения основной мотив гексагональной кристаллической структуры сохраняется, но наблюдается увеличение параметра a и уменьшение параметра c , что согласуется с литературными данными [9]. Отклонения от этой зависимости связаны с возникновением ковалентных связей между слоями TiSe_2 и интеркалированными атомами никеля. Для исследуемого ряда интеркалатов это может относиться к фазам с $x = 0.05$ и 0.5 . Слабость связи интеркалянта (никеля) с решеткой-матрицей (TiSe_2), по сравнению с энергией связи между атомами в структуре диселенида титана, приводит к возможности обратимого обмена по ионам никеля между

интеркалатной фазой (Ni_xTiSe_2) и водным раствором, содержащим одноименный ион [10].

Таблица 3

Параметры элементарной ячейки интеркалатных материалов

Параметры элементарной ячейки	Ni_xTiSe_2 (x)						
	0.05	0.1	0.2	0.25	0.33	0.5	0.65
$a, \text{\AA}$	3.5244 ± 0.0008	3.5327 ± 0.0008	3.5389 ± 0.0007	3.5394 ± 0.0008	3.5426 ± 0.0008	3.5063 ± 0.0007	3.5367 ± 0.0007
$c, \text{\AA}$	5.9450 ± 0.0035	5.9567 ± 0.0034	5.9211 ± 0.0040	5.9185 ± 0.0035	5.9159 ± 0.0038	5.8770 ± 0.0036	5.9037 ± 0.0038
$V, \text{\AA}^3$	64.0 ± 0.3	64.4 ± 0.3	64.2 ± 0.3	64.2 ± 0.3	64.3 ± 0.3	62.6 ± 0.3	64.0 ± 0.3

В шестой главе описаны электродноактивные свойства изучаемых трех типов объектов.

Результаты исследования сложнооксидных и интеркалатных материалов, изложенные в предыдущих разделах работы, позволили выявить аспекты, касающиеся не только физико-химической природы этих соединений, но и новую область их возможного практического использования – ионометрию.

Прежде всего, методом химического анализа была показана химическая устойчивость синтезированных гексаферритов, ниобатов и никельсодержащих интеркалатных материалов к растворам минеральных кислот.

В качестве объектов для изучения электродноактивных свойств были выбраны: твердые растворы гексаферритов свинца-стронция двух типов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$, двойные и тройные никельсодержащие ниобаты NiNb_2O_6 , $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$, интеркалатные материалы Ni_xTiSe_2 .

Для изучения электродноактивных свойств были изготовлены мембранные электроды трех типов:

- Пленочные электроды с твердым контактом и инертной матрицей из ПС на основе всех трех видов исследуемых материалов;
- Пленочные электроды с жидкостным заполнением и инертной матрицей из ПС на основе $\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$;
- Полностью твердотельные электроды на основе $\text{Sr}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ и $\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$.

Для оценки возможности использования указанных материалов в качестве электродноактивных веществ изучены основные электрохимические характеристики сконструированных ИСЭ: область линейности и крутизна электродной функции; рабочий интервал pH; время отклика; предел обнаружения; селективность по отношению к наиболее вероятным посторонним ионам. Эти параметры являются обязательными первичными характеристиками при аттестации создаваемых новых ИСЭ.

Результаты исследования основной электродной функции для разных объектов представлены в табл. 4 - 6. Все градуировочные графики обработаны по методу наименьших квадратов, и из полученных зависимостей определены области линейности и значения крутизны электродных функций.

Основные характеристики электродов на основе гексаферритов

Состав мембраны	Область линейности, моль/л	Крутизна электродной функции, мВ/рРb	ПО, моль/л	Рабочая область pH
$\text{Sr}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}(\text{плен.})$	$10^{-4} - 10^{-1}$	30.4 ± 2.4 (pH=4.0)	$6 \cdot 10^{-5}$ (pH=4.0)	4.0 – 3.0
$\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}(\text{плен.})$	$10^{-4} - 10^{-1}$	29.5 ± 1.8 (pH=4.0)	$4 \cdot 10^{-5}$ (pH=3.0)	4.0 – 3.0
$\text{Sr}_{0.925}\text{Pb}_{0.075}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}(\text{плен.})$	$10^{-4} - 10^{-1}$	27.7 ± 2.3 (pH=3.5)	$3 \cdot 10^{-5}$ (pH=3.5)	4.0 – 3.0
$\text{Sr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}(\text{плен.})$	$10^{-4} - 10^{-1}$	29.5 ± 2.9 (pH=3.0)	$5 \cdot 10^{-5}$ (pH=3.0)	3.5 – 3.0
$\text{Sr}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}(\text{плен.})$	$10^{-4} - 10^{-1}$	29.7 ± 3.9 (pH=4.0)	$3 \cdot 10^{-5}$ (pH=4.0)	4.0
$\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}(\text{плен.})$	$10^{-4} - 10^{-1}$	37.9 ± 1.2 (pH=4.0)		4.0 – 3.5
$\text{Sr}_{0.925}\text{Pb}_{0.075}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}(\text{плен.})$	$10^{-4} - 10^{-1}$	22.2 ± 2.5 (pH=3.5)		4.0 – 3.5
$\text{Sr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}(\text{плен.})$	$10^{-4} - 10^{-1}$	15.7 ± 0.9 (pH=4.0)		4.0
$\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}(\text{плен. ж/з})$	$10^{-5} - 10^{-1}$	26.1 ± 2.8 (pH=3.0)		3.0
$\text{Sr}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}(\text{тв.})$	$10^{-3} - 10^{-1}$	31.0 ± 6.4 (pH=3.0)	$3 \cdot 10^{-5}$ (pH=3.0)	3.5 – 3.0
$\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}(\text{тв.})$	$10^{-4} - 10^{-1}$	30.7 ± 1.7 (pH=4.0)	$4 \cdot 10^{-5}$ (pH=4.0)	4.0 – 3.5

Крутизна основной электродной функции для пленочных электродов на основе $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ ($x = 0.02; 0.05$ и 0.1) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.02$) и для твердотельного электрода на основе $\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ близка к теоретическому значению для двухзарядных ионов. Для каждого из электродов величина крутизны основной электродной функции при повторных измерениях ($n \geq 3$) изменяется незначительно в пределах доверительного интервала, приведенного в табл. 4 ($\alpha = 95\%$).

Пленочный электрод с жидкостным заполнением на основе $\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ проявляет, в отличие от других исследуемых ИСЭ, катионную функцию: при увеличении концентрации рабочего раствора увеличивается электродный потенциал системы. Крутизна электродной функции для данного ИСЭ близка к теоретической для двухзарядных ионов (табл. 4). Такой характер электродной функции, вероятно, обусловлен отличительными конструктивными особенностями электрода с жидкостным заполнением, когда отсутствует контакт между мембраной и токоподводом. Непосредственное соприкосновение мембраны с внутренним электродом сравнения исключает возникновение дополнительных скачков потенциала, например, на границе раздела мембрана – металлический токоподвод. Анионный характер электродной функции всех других ИСЭ можно объяснить тем, что при суммировании всех скачков потенциала на разных границах раздела фаз с учетом знаков в итоге получается отрицательная величина, хотя

электрод чувствителен и откликается на изменение концентрации катиона – Pb^{2+} или Ni^{2+} .

Среди никельселективных электродов на основе ниобатов полученные данные позволяют выделить ИСЭ на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, который реагирует на присутствие ионов никеля в более широкой области концентраций и pH, чем электроды на основе метаниобата никеля NiNb_2O_6 и твердых растворов $\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$. Крутизна основной электродной функции для электродов с мембранами на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и NiNb_2O_6 близка к теоретической для двухзарядных ионов. Наклон концентрационных зависимостей потенциала остальных электродов заметно меньше (ИСЭ с «неполной функцией»). Для каждого из ИСЭ величина крутизны основной электродной функции при повторных испытаниях изменяется незначительно в пределах, приведенных в таблице 5.

Таблица 5

Основные характеристики электродов на основе ниобатов

Состав мембраны	Область линейности, моль/л	Крутизна электродной функции, мВ/pNi	ПО, моль/л	Рабочая область pH
NiNb_2O_6	$10^{-4} - 10^{-1}$	22.7 ± 2.8 (pH=3.5)	$6 \cdot 10^{-5}$ (pH=3.5)	5.0-3.0
$\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	$10^{-4} - 10^{-1}$	28.3 ± 2.2 (pH=5.0)	$9 \cdot 10^{-5}$ (pH=3.5)	5.0-3.0
$\text{Sr}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	15.5 ± 2.0 (pH=3.5)	$2 \cdot 10^{-4}$ (pH=3.5)	5.0-3.5
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	20.0 ± 4.6 (pH=5.0)	$4 \cdot 10^{-4}$ (pH=5.0)	5.0-3.5

Наилучшими электрохимическими характеристиками среди Ni-СЭ на основе интеркалатных материалов обладают ИСЭ с мембранами на основе фаз $\text{Ni}_{0.1}\text{TiSe}_2$, $\text{Ni}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$, для которых установлен более широкий интервал линейности основной электродной функции. Крутизна основной функции близка к теоретическому значению для двухзарядных ионов и удовлетворительно воспроизводится при повторных (не менее трех) измерениях.

Для пленочных электродов на основе всех трех видов материалов наблюдается анионный характер основной электродной функции. Согласно [11], это можно также объяснить тем, что электродноактивные вещества в некоторых случаях проявляют чувствительность к дальнему ионному окружению потенциалоопределяющего иона, т.е. для ионов никеля и свинца дальним окружением будут нитрат-ионы, которые и определяют анионный характер основной электродной функции, но при этом крутизна электродной функции соответствует двухзарядному иону. Это предположение согласуется с литературными данными по аттестации электродов на основе других интеркалатных и мисфитных материалов, которые также обладают анионным характером электродной функции и крутизной, соответствующей заряду потенциалоопределяющего иона.

Основные характеристики электродов на основе интеркалатов

Состав мембраны	Область линейности, моль/л	Крутизна электродной функции, мВ/pNi	ПО, моль/л	Рабочая область pH
$\text{Ni}_{0.05}\text{TiSe}_2$	$10^{-3} - 10^{-1}$	29.0 ± 3.6 (pH=5.0)	$2 \cdot 10^{-4}$ (pH=5.0)	5.5 – 3.0
$\text{Ni}_{0.1}\text{TiSe}_2$	$10^{-4} - 10^{-1}$	30.1 ± 6.6 (pH=4.0)	$3 \cdot 10^{-4}$ (pH=4.0)	4.5 – 3.0
$\text{Ni}_{0.2}\text{TiSe}_2$	$10^{-3} - 10^{-1}$	30.5 ± 6.1 (pH=3.0)	$6 \cdot 10^{-4}$ (pH=3.0)	5.5 – 2.0
$\text{Ni}_{0.25}\text{TiSe}_2$	$10^{-4} - 10^{-1}$	29.4 ± 5.7 (pH=3.5)	$1 \cdot 10^{-4}$ (pH=3.5)	5.0 – 2.0
$\text{Ni}_{0.33}\text{TiSe}_2$	$10^{-3} - 10^{-1}$	35.0 ± 3.5 (pH=5.0)	$6 \cdot 10^{-4}$ (pH=5.0)	5.5 – 4.5
$\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$	$10^{-4} - 10^{-1}$	21.8 ± 3.7 (pH=2.0)	$3 \cdot 10^{-4}$ (pH=2.0)	5.0 – 2.0
$\text{Ni}_{0.65}\text{TiSe}_2$	$10^{-3} - 10^{-1}$	33.9 ± 4.6 (pH=2.5)	$2 \cdot 10^{-3}$ (pH=2.5)	3.5 – 2.0

Наряду с приведенными в таблицах 4 - 6 характеристиками, важным фактором, определяющим возможность использования ИСЭ в практике химического анализа, является время отклика электрода, т.е. время, необходимое для установления равновесного потенциала электрода. Этот параметр отвечает за экспрессность метода анализа.

Для исследуемых свинецселективных электродов на основе ГФСС время отклика зависит от концентрации рабочего раствора и составляет: в растворах с концентрацией нитрата свинца $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л – 5 - 12 мин, в растворах с концентрацией $10^{-3} - 10^{-1}$ моль/л – 3 – 5 мин.

Время установления постоянного значения потенциала для мембран, изготовленных из твердых растворов - $\text{Sr}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ и $\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ - составляет 1 – 4 минуты, а для электродов на основе двойных ниобатов NiNb_2O_6 и $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 5 – 7 минут. Вероятно, меньшее время отклика ИСЭ на изменение концентрации ионов никеля связано с особенностями структуры ТВБ, характеризующейся наличием три-, тетра- и пентагональных межкктаэдрических пустот, способствующих быстрым обменным процессам на границе мембрана – раствор.

В среднем, на снятие градуировочной зависимости в методе прямой потенциометрии затрачивается не более 40 - 45 минут. Прямое потенциометрическое определение анализируемого раствора требует 10 минут, а значит, анализ с использованием ИСЭ на основе гексаферритов и ниобатов обладает достаточной экспрессностью.

Для электродов на основе интеркалатных соединений время отклика составляет: 15 – 20 минут для растворов с концентрацией $10^{-6} - 10^{-3}$ моль/л и 5 - 10 минут для растворов с концентрацией $10^{-2} - 10^{-1}$ моль/л. Продолжительное время установления равновесия приводит к тому, что на снятие одной калибровочной зависимости требуется около 1.5 – 2 часов, что ограничивает использование данных никельселективных электродов в практическом анализе.

Результаты определения ПО для свинецселективных электродов на основе ГФСС (табл. 4) свидетельствуют о возможности определения Pb^{2+} на уровне не ниже 10^{-5} моль/л. Например, в природных (рудных) водах сульфидных полиметаллических месторождений, которые могут содержать до 20 и более мг/л свинца, прямое определение более чем возможно. Это справедливо также и для фильтрационных вод отвалов, шламовых накопителей и поверхностного слоя земли в промышленных зонах предприятий цветной металлургии. Для прямого потенциометрического анализа вод питьевых и рыбо-хозяйственных водоемов ($ПДК_{Pb} = 0.03$ мг/л) применение ИСЭ, обладающих таким достаточно высоким пределом обнаружения, невозможно. Однако в процессах пробоподготовки возможны операции предварительного концентрирования.

Значения ПО для электродов на основе двойных и тройных ниобатов (табл. 5) свидетельствуют о возможности определения Ni^{2+} в технологических растворах с концентрацией не менее 10^{-5} моль/л.

Результаты определения предела обнаружения ИСЭ на основе интеркалатных соединений (табл. 6) указывают на возможность их использования при концентрации ионов никеля (II) в анализируемых растворах не ниже 10^{-4} моль/л.

Важнейшей количественной характеристикой мембранного электрода, во многом определяющим его работоспособность в реальных условиях анализа, является коэффициент селективности, показывающий, насколько электрод селективен по отношению к основным потенциалопределяющим ионам в присутствии посторонних ионов. Чем меньше этот коэффициент, тем мембрана более селективна. Для определения коэффициентов селективности ($K_{i/j}$) использовали несколько методов, основанных на измерении ЭДС ячеек, содержащих в растворе оба иона: метод постоянной концентрации мешающего иона и метод непрерывных растворов [12].

Для свинецселективных электродов определены коэффициенты селективности по отношению к ионам Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и K^{+} . Выбор этих катионов обусловлен двумя причинами. Во-первых, условиями проведения потенциометрических определений: ионы K^{+} появляются в анализируемом растворе в результате использования солевого мостика, заполненного нитратом калия, и стандартного хлорсеребряного электрода (внутренний раствор сравнения – насыщенный раствор хлорида калия). Катионы Sr^{2+} непосредственно входят в состав электродноактивного вещества, а Ba^{2+} и Ca^{2+} родственны им по своей химической природе.

Для никельселективных электродов коэффициенты потенциометрической селективности определены по отношению к катионам, которые либо сопутствуют никелю в природных объектах, либо входят в состав стекла химической посуды: Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} .

В работе установлено, что определению ионов свинца не мешают следующие избытки катионов: для электрода на основе $Sr_{0.98}Pb_{0.02}Fe_{12}O_{19}$ – 8-кратные K^{+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} ; $Sr_{0.925}Pb_{0.075}Fe_{12}O_{19}$ – 12-кратный Sr^{2+} ; $Sr_{0.95}Pb_{0.05}Fe_{11}O_{17.5}$ – 8-кратные Ca^{2+} , Ba^{2+} и 4-кратные Sr^{2+} , K^{+} ; $Sr_{0.9}Pb_{0.1}Fe_{11}O_{17.5}$ – 8-кратный Ba^{2+} , 2-кратные Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Для Ni-СЭ определение коэффициентов потенциометрической селективности проводили методом непрерывных растворов, которому в литературе отдается предпочтение [12].

Установлено, что медь (II) мешает определению никеля в растворе в любых концентрациях при использовании всех исследуемых пленочных электродов на

основе ниобатов. За некоторыми исключениями сконструированные электроды достаточно селективны к ионам никеля (II) в присутствии однозарядных (K^+ , Na^+ и NH_4^+) и двухзарядных (Cd^{2+} и Ba^{2+}) ионов и не селективны в присутствии Co^{2+} . Так, определению ионов никеля не мешают следующие избытки Cd^{2+} : для электрода на основе $NiNb_2O_6$ – 9-кратный; для электрода на основе $Ni_4Nb_2O_9$ – 7-кратный. При использовании ИСЭ на основе ТВБ определению никеля не мешают избытки катионов: 1.5-кратные K^+ и Na^+ , 4-кратные NH_4^+ , 5-кратные Ba^{2+} .

Для никельселективных электродов на основе интеркалатных соединений двумя указанными методами установлено, что определению ионов никеля не мешают следующие избытки ионов: для электрода на основе $Ni_{0.33}TiSe_2$ – 7-кратный Cd^{2+} , 17-кратный Ba^{2+} ; для электрода на основе $Ni_{0.25}TiSe_2$ – 8-кратные K^+ и Cr^{3+} ; для электрода на основе $Ni_{0.05}TiSe_2$ – 7-кратный Cd^{2+} , 10-кратный Co^{2+} .

Важной характеристикой электрода, определяющей время его работы, является долговечность при хранении и использовании. За время жизни ИСЭ принимают срок от момента изготовления электрода до момента разрушения мембраны [30].

В работе оценена долговечность (время жизни) электродов с мембранами на основе интеркалатных материалов Ni_xTiSe_2 . При хранении электродов между экспериментами в растворе нитрата никеля с концентрацией 10^{-3} моль/л и перерывами в работе не более трех дней, было замечено разрушение мембран ИСЭ на основе составов $Ni_{0.1}TiSe_2$ и $Ni_{0.2}TiSe_2$ через несколько месяцев. Причины разрушения мембран не установлены, но, вероятно, обусловлены условиями эксплуатации или деструкцией полимерной матрицы.

После разрушения мембран, электродноактивные вещества, содержащиеся в ней, были повторно аттестованы методом РФА. Полученные результаты позволили сделать вывод, что за время работы ИСЭ электродноактивная фаза не претерпевает изменений.

Разрушение мембраны электрода в ходе его эксплуатации, а также длительное время отклика являются существенными недостатками ИСЭ на основе интеркалатных материалов, и на данном этапе преждевременно говорить о внедрении этих электродов в аналитическую практику.

Для ИСЭ на основе гексаферритов и ниобатов не было замечено разрушения мембран в ходе эксплуатации, что указывает на перспективность и возможность использования данных электродов в потенциометрическом анализе. Самое большое время жизни у Ni-СЭ с мембраной на основе двойного ниобата $Ni_4Nb_2O_9$: работоспособность электрода сохраняется на протяжении 4 лет его эксплуатации.

Пленочные электроды с мембранами на основе $Sr_{0.98}Pb_{0.02}Fe_{11}O_{17.5}$ и $Ni_4Nb_2O_9$ были использованы в качестве индикаторных при потенциометрическом анализе модельных смесей, содержащих помимо определяемых ионов Pb^{2+} (Ni^{2+}) и мешающие ионы.

Для свинецселективного электрода на основе нестехиометрического гексаферрита свинца-стронция $Sr_{0.98}Pb_{0.02}Fe_{11}O_{17.5}$ испытания проводили в двух модельных растворах. В одном из растворов содержались ионы Pb^{2+} и Sr^{2+} , а в другом присутствовали кроме ионов свинца и стронция родственные ионы щелочноземельных металлов: Ca^{2+} и Ba^{2+} . При использовании никельселективного электрода исследовали модельный раствор, содержащий ионы Ni^{2+} и Cd^{2+} .

При прямом потенциометрическом определении Pb^{2+} (Ni^{2+}) сначала получали градуировочные зависимости $E = f(pC)$, а затем, снимая показания разности потенциалов для модельных смесей, по градуировочным зависимостям

находили концентрацию ионов никеля (II) или свинца (II) в анализируемых растворах. Результаты анализа модельных смесей представлены в таблицах 7 - 8.

Таблица 7

Потенциометрический анализ свинецсодержащих модельных смесей

Материал мембраны ИСЭ	Состав раствора	<u>Введено,</u> концентрация определяемого иона Pb^{2+} , моль/л	<u>Найдено,</u> концентрация определяемого иона Pb^{2+} , моль/л
$Sr_{0.98}Pb_{0.02}Fe_{11}O_{17.5}$	5 мл 0.1 М $Pb(NO_3)_2$ 1 мл 0.1 М $Sr(NO_3)_2$	0.010	0.011
$Sr_{0.98}Pb_{0.02}Fe_{11}O_{17.5}$	5 мл 0.1 М $Pb(NO_3)_2$ 1 мл 0.1 М $Ca(NO_3)_2$ 1 мл 0.1 М $Sr(NO_3)_2$ 1 мл 0.1 М $Ba(NO_3)_2$	0.010	0.012

Результаты анализа свинецсодержащих модельных растворов получились несколько завышенными. Так, в случае 4-компонентной смеси относительная погрешность определения составляет 20%, для 2-компонентной смеси – 10%. Одной из причин завышения результатов может быть ограниченное время жизни электродов. Хотя внешне мембрана не претерпела никаких изменений, но не исключена ее внутренняя деструкция, что приводит к снижению как селективности мембраны, так и ухудшению электрохимических характеристик электрода. Поэтому посторонние ионы оказывают мешающее действие.

Таблица 8

Потенциометрический анализ никельсодержащих модельных смесей

Материал мембраны ИСЭ	Состав раствора	<u>Введено,</u> концентрация определяемого иона Ni^{2+} , моль/л	<u>Найдено,</u> концентрация определяемого иона Ni^{2+} , моль/л
$Ni_4Nb_2O_9$	5 мл 0.1 М $Ni(NO_3)_2$ 10 мл 0.1 М $Cd(NO_3)_2$	0.010	0.010

Полученные данные для никельселективного электрода (табл. 8) свидетельствуют о том, что этот ИСЭ потенциально применим для потенциометрического анализа сложных смесей, содержащих не только определяемый, но и мешающие ионы.

Положительные результаты, полученные для Ni-СЭ на основе двойного ниобата никеля $Ni_4Nb_2O_9$, еще раз указывают на то, что данный электрод перспективен для внедрения в аналитическую практику.

По совокупности основных электродных характеристик выбраны наиболее работоспособные пленочные ИСЭ для их апробации в качестве индикаторных при потенциометрическом титровании свинец- и никельсодержащих водных растворов.

Электроды с мембранами на основе $Sr_{1-x}Pb_xFe_{11}O_{17.5(пл.)}$ ($x = 0.02; 0.05$ и 0.1), $Sr_{1-x}Pb_xFe_{12}O_{19(пл.)}$ ($x = 0.075$) и $Sr_{0.95}Pb_{0.05}Fe_{11}O_{17.5(тв.)}$ предложены для титриметрического определения свинца (II). В качестве титрантов изучено поведение растворов Na_2SO_4 (0.1 моль/л), K_2CrO_4 (0.1 моль/л), Na_2MoO_4 (0.1 моль/л) и ДДТК (0.098 моль/л).

При использовании раствора сульфата натрия удовлетворительных результатов получено не было, т.к. по кривым титрования невозможно определить точку эквивалентности. При титровании хроматом калия на интегральных кривых нет четкого перегиба. Однако обработка данных методом Грана в координатах $10^{\Delta E/S} - V_{\text{титранта}}$, мл, позволяет надежно определить точку эквивалентности. Тем не менее, раствор K_2CrO_4 нельзя считать оптимальным титрантом, так как получаются несколько заниженные результаты, и требуется длительное время (до 2 часов) для вымачивания электродов после проведения титрования.

На рис. 4 представлены интегральные и дифференциальные кривые титрования растворов, содержащих ионы Pb^{2+} , для электрода с мембраной на основе $Sr_{0.9}Pb_{0.1}Fe_{11}O_{17.5(\text{плен.})}$ молибдатом натрия. Аналогичные S-образные кривые титрования получены и для электрода с мембраной на основе $Sr_{0.98}Pb_{0.02}Fe_{11}O_{17.5(\text{плен.})}$, но время установления равновесного значения потенциала после прибавления очередной порции титранта значительно больше, чем для электродов с мембраной на основе $Sr_{0.9}Pb_{0.1}Fe_{11}O_{17.5(\text{плен.})}$ и $Sr_{0.95}Pb_{0.05}Fe_{11}O_{17.5(\text{плен.})}$. Результаты титрования воспроизводятся после отмывания электродов в течение 25 – 30 минут.

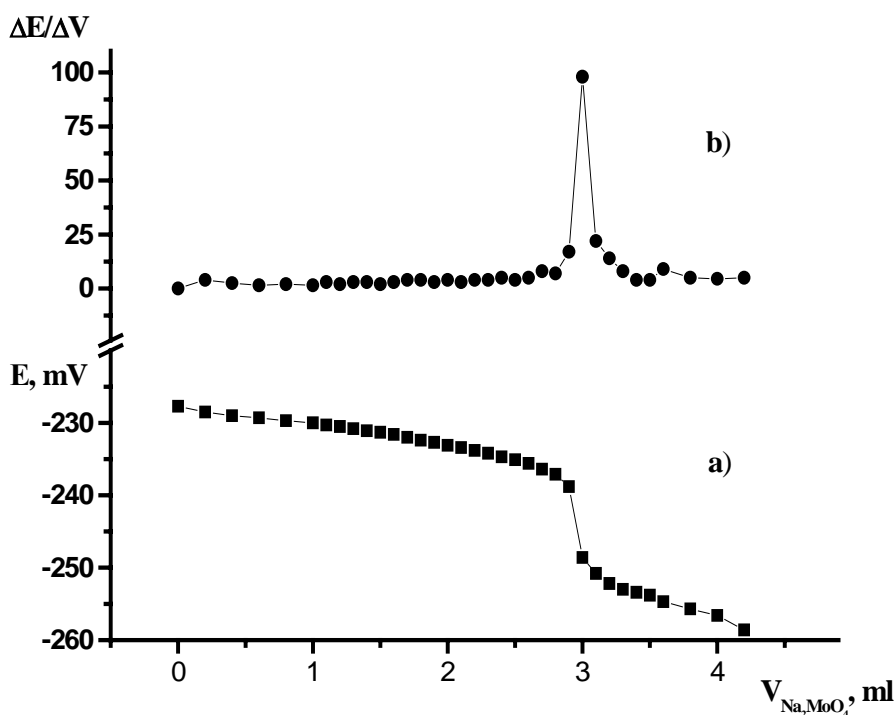


Рис. 4. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые титрования $0.3 \text{ ммоль } Pb^{2+} \text{ } 0.1 \text{ моль/л}$ раствором Na_2MoO_4 при $pH = 3.5$ с использованием электрода на основе $Sr_{0.9}Pb_{0.1}Fe_{11}O_{17.5(\text{плен.})}$.

Применение электродов с мембранами на основе $Sr_{0.925}Pb_{0.075}Fe_{12}O_{19(\text{плен.})}$ и $Sr_{0.95}Pb_{0.05}Fe_{11}O_{17.5(\text{тв.})}$ в титриметрическом анализе для определения ионов Pb^{2+} невозможно, поскольку нельзя точно определить конечную точку титрования (к.т.т.) из-за отсутствия четкого перегиба.

Кроме того, в настоящей работе, в качестве титранта исследовали раствор ДДТК. На кривых титрования вблизи точки эквивалентности наблюдается четкий перегиб, т.е. раствор ДДТК также является пригодным для потенциометрического титрования.

В результате проведенных испытаний показана принципиальная возможность использования созданных свинецселективных электродов на основе гексаферритов свинца-стронция составов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ ($x = 0.02, 0.05, 0.1$) и $\text{Sr}_{0.925}\text{Pb}_{0.075}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в качестве индикаторных при титриметрическом определении ионов Pb^{2+} с потенциометрической индикацией к.т.т.

На основании полученных результатов предложены условия проведения осадительного титрования и рекомендованы наиболее подходящие титранты:

- пленочный электрод на основе $\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ может быть использован при осадительном титровании свинецсодержащих растворов хроматом калия и молибдатом натрия;
- для электродов на основе $\text{Sr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5(\text{плен.})}$ и $\text{Sr}_{0.98}\text{Pb}_{0.02}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5(\text{плен.})}$ оптимальными титрантами являются растворы молибдата натрия и диэтилдитиокарбамата натрия.

Электрод с мембраной на основе двойного ниобата $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, выделенный нами по результатам аттестации, использовали в качестве индикаторного при титриметрическом определении ионов никеля в растворе с потенциометрической индикацией к.т.т. В качестве титранта использовали 0.05 моль/л раствор ЭДТА (комплексон III).

На рис. 5 приведены кривые титрования раствора, содержащего 3 мл 0.05 моль/л раствора нитрата никеля. Интегральные кривые комплексонометрического титрования с использованием данного электрода имеют не совсем обычный вид. Уточнение координаты точки перегиба на кривой осуществляли обрабатывая методом наименьших квадратов линейные участки зависимости $E = f(\text{pH})$.

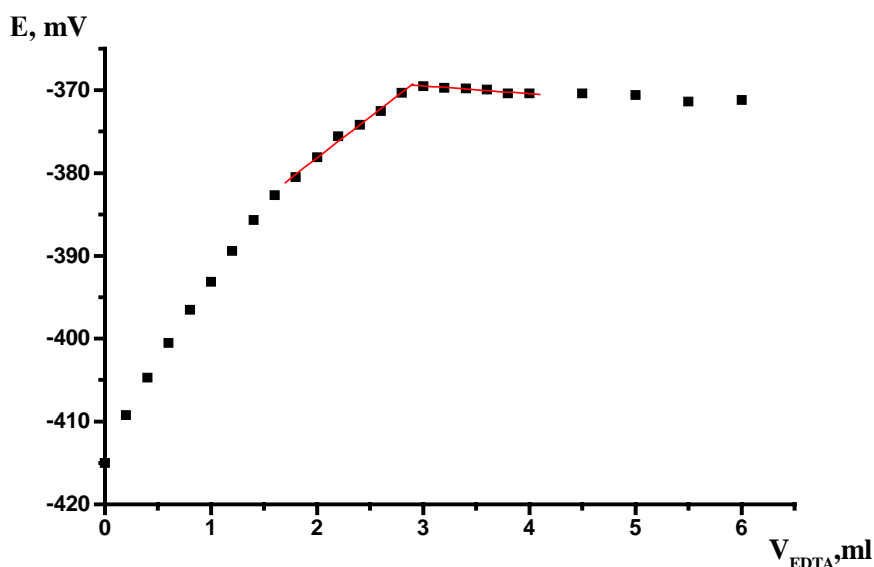


Рис. 5. Кривая титрования раствора, содержащего 3 мл 0.05 моль/л раствора нитрата никеля с электродом на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{pH} = 3.5$.

Несмотря на достаточно широкую рабочую область pH от 3.0 до 5.0 (табл. 5), установлено, что для титрования пригоден лишь узкий интервал от 3.0 до 3.5. При этих значениях кислотности растворов на кривых титрования наблюдаются достаточно четкие перегибы вблизи точки эквивалентности. При других значениях pH перегиба не наблюдается.

Таким образом, для ИСЭ на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ показана возможность практического использования в качестве индикаторного при комплексонометрическом определении ионов Ni^{2+} с потенциометрической индикацией к.т.т. В совокупности с результатами электрохимической аттестации его можно рекомендовать и для определения содержания никеля в растворе методом прямой потенциометрии в диапазоне концентраций $10^{-4} - 10^{-1}$ моль/л.

Данный никельселективный электрод внедрен в учебный процесс Уральского государственного университета им. А.М. Горького (спецпрактикум по «Прикладной химии твердого тела») и Уральского государственного колледжа им. И.И. Ползунова (выполнение курсового проектирования и практикума «Электрохимические методы анализа»).

В июне 2002 г. работа с этим ИСЭ успешно продемонстрирована участникам семинара «Применение и метрологическое обеспечение средств физико-химических измерений», проведенного кафедрой аналитической химии совместно с фирмой «Сомет».

В **седьмой главе** проводится сопоставительный анализ основных электрохимических параметров сконструированных свинец- и никель-СЭ с электродными характеристиками описанных в литературе электродов.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы твердые растворы гексаферритов свинца-стронция двух типов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита. Выполнена их рентгенографическая аттестация и установлены зависимости изменения параметров элементарной ячейки от концентрации ионов свинца. Однофазность образцов с $0 \leq x \leq 0.1$ подтверждена независимым методом КР - спектроскопии.
2. Впервые исследованы электротранспортные свойства гексаферритов свинца-стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ методом импедансной спектроскопии в интервале температур 500 - 900°C. Установлены температурные и концентрационные зависимости электропроводности. Показано, что с изменением концентрации свинца в твердых растворах проводимость гексаферритов меняется не монотонно.
3. Сконструированы ИСЭ трех типов (пленочные с твердым контактом, пленочные с жидкостным заполнением и полностью твердотельные) с мембранами на основе твердых растворов гексаферритов свинца-стронция и описаны их электродноактивные свойства. Установлено, что все электроды чувствительны к ионам свинца(II) в интервале концентраций от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л. Крутизна основной электродной функции близка к теоретической для двухзарядных ионов. Впервые определены коэффициенты потенциометрической селективности Pb-СЭ по отношению к ионам K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} .
4. Электроды с мембранами на основе $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5(\text{плен.})}$ ($x = 0.02; 0.05$ и 0.1), $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19(\text{плен.})}$ ($x = 0.075$) и $\text{Sr}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5(\text{тв.})}$ апробированы в качестве индикаторных при титриметрическом определении свинца(II) с потенциометрической индикацией к.т.т. В качестве титрантов испытаны растворы Na_2SO_4 , K_2CrO_4 , Na_2MoO_4 и ДДТК. Предложены методики определения Pb^{2+} в модельных водных растворах, выбраны оптимальные

титранты для осадительного титрования – растворы молибдата натрия и ДДТК.

5. Синтезированы тройные ниобаты $\text{Sr}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ ($\text{Me} - \text{Ba, Zn, Ni, Cu}$; $x = 0.25, 0.5$) со структурой ТВБ, ниобаты никеля NiNb_2O_6 и $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Методами РФА, термического и термогравиметрического анализа исследованы фазовые равновесия, условия и кинетические закономерности твердофазных взаимодействий в реакционных смесях. Оптимальный температурно-временной режим твердофазного синтеза: постадийный отжиг смесей в интервале температур 750 - 1150°C.
6. Изучены температурные зависимости электропроводности сложных ниобатов $\text{Sr}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ ($\text{Me} - \text{Ba, Zn, Ni, Cu}$) в интервале 500 - 1100°C. Выявлено, что введение добавки металла (Me) в матричную фазу приводит к увеличению общей проводимости твердого раствора. Рассчитаны величины энергии активации процессов проводимости.
7. На основе ниобатов $\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$ ($x = 0.25, 0.5$), NiNb_2O_6 и $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ сконструированы пленочные электроды с твердым контактом и изучены их электродноактивные свойства: область линейности основной электродной функции ($10^{-5} - 10^{-1}$ моль/л), крутизна основной электродной функции ИСЭ на основе NiNb_2O_6 и $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, близкая к теоретической для двухзарядных ионов, рабочий интервал pH и коэффициенты потенциометрической селективности. Установлено, что электроды селективны к ионам никеля(II) в присутствии однозарядных (K^+ , Na^+ и NH_4^+) и двухзарядных (Cd^{2+} и Ba^{2+}) ионов. Ni-СЭ с мембраной на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ рекомендован в качестве индикаторного при титриметрическом определении ионов никеля в растворе с потенциометрической индикацией к.т.т. Предложена методика комплексонометрического определения никеля. Данный никельселективный электрод внедрен в учебный процесс УрГУ и УГК им. И.И. Ползунова.
8. Впервые методом двухстадийного ампульного синтеза получены никельсодержащие интеркалатные материалы Ni_xTiSe_2 ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.5, 0.65$) со слоистой структурой и выполнена их рентгенографическая аттестация. С привлечением литературных данных и собственного эксперимента обоснована возможность проявления Ni_xTiSe_2 электродноактивных свойств, в частности, селективности по отношению к ионам Ni^{2+} . На основе синтезированных интеркалатов сконструированы пленочные электроды с твердым контактом. Определены основные характеристики ИСЭ: коэффициенты селективности к ионам Co^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} и K^+ , время отклика (5 – 20 минут), время жизни электрода (до 1 года), рабочая область pH (2.0 – 5.5), крутизна и интервал линейности основной электродной функции.
9. Для аналитической практики рекомендованы, как наиболее эффективно работающие, электроды на основе гексаферритов свинца-стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{17.5(\text{пл.})}$ ($x = 0.02; 0.05$ и 0.1), $\text{Sr}_{0.925}\text{Pb}_{0.075}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и ниобата никеля $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Цитированная литература:

1. Zhukovsky V.M., Bushkova O.V. Ionic Conductivity in Hexagonal Ferrites.// Sol. State Phen. 1994. V. 39. № 40. P. 143 – 146.
2. Zhukovsky V.M., Velikanova T.V., Podkorytov A.L. Oxide Materials for the Electrochemical Sensors.// Abstr. Int. Conf. Eurosensors XI. 1997. Warsaw, Poland. P. 357 - 360.
3. V.M. Zhukovsky, T.V. Velikanova, V.A. Potapov, Abstr. X European Conf. On Analytical Chemistry “Euroanalysis - 10”, Basel, Switzerland, 1998.
4. Зайнуллина В.М., Жуков В.П., Жуковский В.М. Квантовохимическое моделирование электронной структуры и ионной проводимости гексафerrита свинца со структурой магнетоплюмбита.// Журнал структ. химии. 2001. Т. 42. № 5. С. 847 – 852.
5. Zhukovsky V.M., Bushkova O.V., Zainullina V.M. et al. Diffusion Transport in Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure.// J. Sol. State Ionics. 1999. V. 119. P.15 – 17.
6. ICDD, № 24-1207.
7. Huanosta-Tera A., de Lira-Huesto R., Pérez-Orta O. ect. Electric Characterization of (Sr, Sr-Ba, Ba) M-type Ferrites by AC Measurements.// Scripta Mater. 2000. V. 42. P. 603 – 607.
8. Нейман А.Я., Подкорытов А.Л., Юрковская Н.Ю. и др. Твердые электролиты $\text{Sr}(\text{Ba})_6\text{Nb}(\text{Ta})_2\text{O}_{11}$ со структурным разупорядочением подрешетки кислорода.// Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 7. С. 1182 – 1186.
9. Плещев В.Г., Титов А.Н., Куранов А.В. Электрические и магнитные свойства диселенида титана, интеркалированного кобальтом.// Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 9. С. 1618 - 1621.
10. Bruce P.G. Solid Electrolytes and Intercalation Compounds.// Annual Reports A. 1991. P. 435 – 445.
11. Оргел Л. Введение в химию переходных металлов. М.: Мир, 1964. 210 с.
12. Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И. Оценка селективности ионоселективных электродов.// Журнал аналит. химии. 1982. Т. 37. № 1. С. 5 – 13.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Жуковский В.М., Соколова Е.В., Шилова Ю.А. Электропроводность никель- и свинецсодержащих ниобатов стронция.// Журнал неорган. химии. 2002. Т. 47. № 11. С. 1782 - 1786.
2. Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Шилова Ю.А., Штин С.А., Жуковский В.М. Процессы синтеза сложных ниобатов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы.// Журнал неорган. химии. 2001. Т. 46, № 1. С. 150 - 153.
3. Штин С.А., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Соколова Е.В., Кудакаева С.Р. Процессы синтеза и свойства свинецсодержащих ниобатов бария.// Неорган. материалы. 2004. Т. 40, № 4. С. 486 - 490.
4. Podkorytov A.L., Zhukovsky V.M., Shtin S.A., Sokolova E.V., Leonidov I.A., Samigullina R.F. The ionic-electronic conductivity of double and triple niobates.// 6th International Symposium on System with Fast Ionic Transport ISSFIT 2001. Cracow, Poland.
5. Соколова Е.В., Балобанова О.Е., Шилова Ю.А., Подкорытов А.Л. Ионоселективные электроды с мембранами на основе двойных и тройных

- ниобатов.// Тезисы докладов Всероссийской Поволжской конференции по аналитической химии. Казань, 2001. С. 15.
6. Штин С.А., Соколова Е.В., Шилова Ю.А., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М. Ионоселективные электроды на основе свинец- и никельсодержащих ниобатов.// Тезисы докладов Всероссийской конференции “Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твердых электролитах”. Екатеринбург, 2000. С. 156 - 157.
 7. Жуковский В.М., Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Штин С.А. Синтез и электродноактивные свойства ниобатной керамики.// Тезисы докладов IV Всероссийской конференции “Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства”. Сыктывкар, 2001. С. 36 - 37.
 8. Подкорытов А.Л., Штин С.А., Жуковский В.М., Соколова Е.В., Шилова Ю.А. Процессы электропереноса и электродная активность двойных и тройных ниобатов.//Материалы 5-ого Международного совещания “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. Черноголовка, 2000. С. 150 - 154.
 9. Соколова Е.В., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Штин С.А., Балобанова О.Е., Хисаметдинова Е.В. Физико-химические основы синтеза и целевого применения новых материалов на основе халькогенидов.// Тезисы 2-ого семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и неорганические материалы”. Новосибирск, 2001. С. 121.
 10. Соколова Е.В., Штин С.А., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М. Исследование новых никель- и свинецселективных электродов.// Тезисы докладов Всероссийской конференции “Актуальные проблемы аналитической химии”. Москва, 2002. С. 158 - 159.
 11. Соколова Е.В., Штин С.А., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Лакиза Н.В. Использование ионометрии для контроля за содержанием свинца и никеля в растворах.// Тезисы докладов V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003». С-Петербург, 2003. С. 272.
 12. Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Шкерин С.Н., Буянова Е.С., Штин С.А., Соколова Е.В. Создание новых свинецселективных электродов на основе сложнооксидных материалов.// Сборник аннотационных отчетов по проектам регионального конкурса РФФИ «Урал» по Свердловской области за 2002 год. С. 243.
 13. Соколова Е.В., Жуковский В.М., Подкорытов А.Л., Лакиза Н.В., Королева И.Е. Новые оксидные и халькогенидные материалы для ионометрии.// Тезисы 3-ого семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”. Новосибирск, 2003. С. 104.
 14. Штин С.А., Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Кудакеева С.Р., Ашихмин Д.Н. Исследование процессов синтеза и свойств новых свинецсодержащих ниобатов и ванадатов.// Тезисы 3-ого семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”. Новосибирск, 2003. С. 115.

В дополнение к напечатанному содержание диссертации изложено в тезисах соответствующих совещаний и конференций (еще 14 наименований).